

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月15日

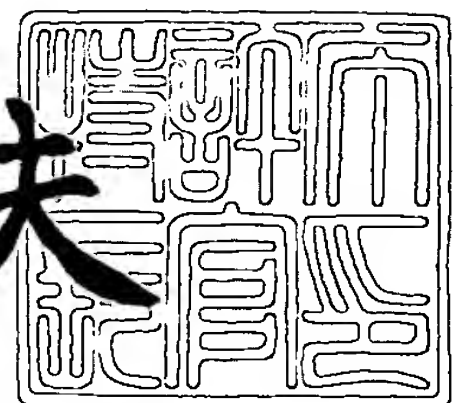
出願番号
Application Number: 特願2002-301027
[ST. 10/C]: [JP 2002-301027]

出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2003年 7月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3058474

【書類名】 特許願

【整理番号】 2022040270

【提出日】 平成14年10月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 1/22

H01B 1/00

H01G 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 本田 和義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 ▲高▼井 より子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内

【氏名】 長井 淳夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市八雲中町 3 - 1 - 1 株式会社松下テクノロジーサーチ内

【氏名】 村尾 正子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内

【氏名】 小林 恵治

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック積層体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属元素を含む複数のセラミック層と、前記セラミック層の層間に配された複数の金属層とを含むセラミック積層体であって、

前記金属層が、主成分として Ni、Cu、Ag、及び Pd から選ばれた少なくとも一種を合計で 50 atm% 以上含み、添加剤成分として前記セラミック層に含まれる前記金属元素のうちの少なくとも一種を 1 atm% 以上 50 atm% 未満含むことを特徴とするセラミック積層体。

【請求項 2】 前記金属層が Ni を 50 atm% 以上含む請求項 1 に記載のセラミック積層体。

【請求項 3】 前記セラミック層に含まれる前記金属元素が Ba 又は Ti である請求項 1 に記載のセラミック積層体。

【請求項 4】 前記金属層の少なくとも一方の表面に近いほど前記添加剤成分の含有量が多い請求項 1 に記載のセラミック積層体。

【請求項 5】 前記金属層の両方の表面に近いほど前記添加剤成分の含有量が多い請求項 1 に記載のセラミック積層体。

【請求項 6】 前記金属層の厚みが 0.1 μ m 以上 2 μ m 以下である請求項 1 に記載のセラミック積層体。

【請求項 7】 前記金属層の結晶粒が厚さ方向に配列された柱状構造を有する請求項 1 に記載のセラミック積層体。

【請求項 8】 前記金属層の結晶粒径が 0.1 μ m 以上である請求項 1 に記載のセラミック積層体。

【請求項 9】 前記金属層の充填率が 70% 以上である請求項 1 に記載のセラミック積層体。

【請求項 10】 金属層を無溶剤プロセスで形成する工程と、
前記金属層が積層されたセラミックグリーンシートを複数枚積層する工程と
を有するセラミック積層体の製造方法であって、
前記セラミックグリーンシートが金属元素を含み、

前記金属層が、主成分としてNi、Cu、Ag、及びPdから選ばれた少なくとも一種を合計で50atm%以上含み、添加剤成分として前記セラミックグリーンシートに含まれる前記金属元素のうちの少なくとも一種を1atm%以上50atm%未満含むことを特徴とするセラミック積層体の製造方法。

【請求項11】 支持体フィルム上に形成された前記金属層をセラミックグリーンシート上に転写することにより、前記金属層が積層されたセラミックグリーンシートを得る工程を更に備える請求項10に記載のセラミック積層体の製造方法。

【請求項12】 前記無溶剤プロセスが、多源蒸着法、多源スパッタ法、又は合金スパッタ法である請求項10に記載のセラミック積層体の製造方法。

【請求項13】 酸素を含む雰囲気中で前記金属層を形成する請求項12に記載のセラミック積層体の製造方法。

【請求項14】 前記金属層の少なくとも一方の表面に近いほど前記添加剤成分の含有量が多くなるように前記金属層を形成する請求項10に記載のセラミック積層体の製造方法。

【請求項15】 前記金属層の両方の表面に近いほど前記添加剤成分の含有量が多くなるように前記金属層を形成する請求項10に記載のセラミック積層体の製造方法。

【請求項16】 走行する支持体フィルムの上流側に前記添加剤成分を含む薄膜形成源を、下流側に前記主成分を含む薄膜形成源を配置して、前記支持体フィルム上に前記添加剤成分と前記主成分とを含む金属層を多源蒸着法又は多源スパッタ法で形成する請求項10に記載のセラミック積層体の製造方法。

【請求項17】 前記主成分を含む薄膜形成源よりも、走行する前記支持体フィルムの下流側に、更に前記添加剤成分を含む薄膜形成源を配置する請求項16に記載のセラミック積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミック積層体及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

誘電体層としてのセラミック層と内部電極層とを交互に必要な数だけ積み重ねてなるセラミックコンデンサが広く実用化されている。

【 0 0 0 3 】

このようなセラミックコンデンサの製造方法として、セラミックグリーンシート上に内部電極層となる導電性ペーストを印刷塗布したものを複数枚積層して焼成する方法が公知である。

【 0 0 0 4 】

これに対して、内部電極層の形成方法として、支持体フィルム上に金属薄膜を蒸着などの薄膜形成法で作成し、この金属薄膜をセラミックグリーンシート上に転写する方法が開発されている。この方法によれば、内部電極層を導電性ペーストを印刷塗布して形成する方法に比べて、内部電極層の厚みを格段に薄くできるため、セラミックコンデンサの小型化、大容量化が可能になると期待されている。

【 0 0 0 5 】

更に、支持体フィルム上に形成した金属薄膜のセラミックグリーンシートへの転写性を改良する方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特許第 3 0 9 7 0 0 7 号明細書

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、薄膜形成法で作成した金属薄膜を転写したセラミックグリーンシートを複数層積層して焼成する工程で、金属薄膜が焼結し断裂してしまうという問題があった。この問題は、金属薄膜の厚みが薄くなるほど顕著である。

【 0 0 0 8 】

小型大容量のセラミックコンデンサを実現するためには、内部電極層の薄膜化は不可避であり、焼成時に断裂が生じない内部電極層が求められる。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記の従来の問題点を解決するものであり、セラミック層と金属層とが交互に積層されたセラミック積層体において、焼成などの熱処理によって金属層の断裂が生じにくいセラミック積層体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】**【課題を解決するための手段】**

上記の目的を達成するために、本発明のセラミック積層体は、金属元素を含む複数のセラミック層と、前記セラミック層の層間に配された複数の金属層とを含むセラミック積層体であって、前記金属層が、主成分としてNi、Cu、Ag、及びPdから選ばれた少なくとも一種を合計で50atm%以上含み、添加剤成分として前記セラミック層に含まれる前記金属元素のうちの少なくとも一種を1atm%以上50atm%未満含むことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また、本発明のセラミック積層体の製造方法は、金属層を無溶剤プロセスで形成する工程と、前記金属層が積層されたセラミックグリーンシートを複数枚積層する工程とを有するセラミック積層体の製造方法であって、前記セラミックグリーンシートが金属元素を含み、前記金属層が、主成分としてNi、Cu、Ag、及びPdから選ばれた少なくとも一種を合計で50atm%以上含み、添加剤成分として前記セラミックグリーンシートに含まれる前記金属元素のうちの少なくとも一種を1atm%以上50atm%未満含むことを特徴とする。

【 0 0 1 2 】**【発明の実施の形態】**

図1は、本発明のセラミック積層体10の一例の概略構成を示した断面図である。図1において、12はセラミック層、14a、14bはセラミック層12の各層間に配された金属層、16a、16bは積層体10の対向する2側面に設けられた外部電極である。金属層14aと金属層14bとはセラミック層12を挟んで交互に配置され、金属層14aは一方の外部電極16aと電氣的に接続され、金属層14bは他方の外部電極16bと電氣的に接続される。この結果、この

セラミック積層体 10 は、セラミック層 12 を誘電体層とし、金属層 14 a, 14 b を内部電極とするコンデンサとして機能する。

【0013】

セラミック層 12 は、周知の方法、例えばチタン酸バリウムなどの誘電体粉末を含むスラリーを用いたセラミックグリーンシートを用いて得たものである。

【0014】

セラミック層 12 に含まれる金属元素は Ba 又は Ti であることが好ましい。これにより、汎用されている誘電体粉末を含有させることができ、誘電特性や温度安定性に優れたセラミック積層体が得られる。

【0015】

金属層 14 a, 14 b は、主成分として Ni、Cu、Ag、及び Pd から選ばれた少なくとも一種を合計で 50 atm% 以上含み、添加剤成分としてセラミック層 12 に含まれる金属元素のうちの少なくとも一種を 1 atm% 以上 50 atm% 未満含む。

【0016】

金属層 14 a, 14 b は、主成分として Ni、Cu、Ag、及び Pd から選ばれた少なくとも一種を含み、これらの金属元素の合計含有量は 50 atm% 以上である。これらの金属元素の合計含有量が 50 atm% 未満であると金属層 14 a, 14 b の導電性が低下する。金属層 14 a, 14 b は、特に、Ni を 50 atm% 以上含むことが好ましい。コスト、特性の経時的安定性、耐熱性、加工性などに優れるからである。

【0017】

また、金属層 14 a, 14 b は、添加剤成分として、セラミック層 12 に含まれる金属元素のうちの少なくとも一種を含む。これにより、焼成時の金属層 14 a, 14 b の断裂を防止することができる。添加剤成分の含有量が 1 atm% 未満であると、焼成時の金属層 14 a, 14 b の断裂防止効果が低下する。また、添加剤成分の含有量が 50 atm% を越えると、金属層 14 a, 14 b の導電性が低下する。

【0018】

金属層 14 a, 14 b は、その少なくとも一方の表面に近いほど前記添加剤成分の含有量が多いことが好ましい。特に、金属層 14 a, 14 b の両方の表面に近いほど前記添加剤成分の含有量が多いことがより好ましい。セラミック層 12 と接する金属層 14 a, 14 b の表面近傍で、添加剤成分、すなわちセラミック層 12 に含まれる金属元素と同一の金属元素の含有量を多くすることで、焼成時に金属層 14 a, 14 b が断裂するのをより一層防止することができる。一方、セラミック層 12 と接しない金属層 14 a, 14 b の厚さ方向の中央部で添加剤成分の含有量を少なくし、主成分の含有量を多くすることで、金属層 14 a, 14 b に、内部電極として必要な導電性を確保することができる。

【0019】

金属層 14 a, 14 b の厚みは特に限定されないが、その下限値は $0.1\ \mu\text{m}$ 、特に $0.2\ \mu\text{m}$ であり、上限値は $2\ \mu\text{m}$ 、特に $1.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。金属層 14 a, 14 b の厚みがこの下限値より薄いと、焼成時に金属層の断裂が生じやすい。また、電気伝導性が低下する。一方、金属層 14 a, 14 b の厚みがこの上限値より厚いと、金属層 14 a, 14 b に残留した内部応力により、セラミック層 12 との剥離が生じやすくなる。また、セラミック積層体 10 の小型化、高性能化が困難となり、例えばコンデンサとして使用する場合には、小型且つ大容量のコンデンサの実現が困難となる。

【0020】

また、金属層 14 a, 14 b の結晶粒が厚さ方向に配列された柱状構造を有することが好ましい。これにより、焼成時に金属層 14 a, 14 b が断裂するのを一層防止できる。結晶粒を厚さ方向に配列された柱状構造とするための一手法として、金属層 14 a, 14 b を構成する主成分及び添加剤成分が上記の通りとなるように蒸着法又はスパッタ法にて形成する方法を例示することができる。

【0021】

また、金属層 14 a, 14 b の結晶粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、更には $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。これにより、焼成時に金属層 14 a, 14 b が断裂するのを一層防止できる。結晶粒径を前記の範囲とするための一手法として、金属層 14 a, 14 b を構成する主成分及び添加剤成分

が上記の通りとなるように蒸着法又はスパッタ法にて形成する方法を例示することができる。

【 0 0 2 2 】

また、金属層 1 4 a , 1 4 b の充填率が 7 0 % 以上であることが好ましく、更には 9 0 % 以上であることがより好ましい。これにより、焼成時に金属層 1 4 a , 1 4 b が断裂するのを一層防止できる。充填率を前記の範囲とするための一手法として、金属層 1 4 a , 1 4 b を構成する主成分及び添加剤成分が上記の通りとなるように蒸着法又はスパッタ法にて形成する方法を例示することができる。

【 0 0 2 3 】

このようなセラミック積層体 1 0 は、少なくとも、金属層を無溶剤プロセスで形成する工程と、前記金属層が積層されたセラミックグリーンシートを複数枚積層する工程とを経て製造される。

【 0 0 2 4 】

無溶剤プロセスとは、溶剤を使用しない製造方法を意味する。したがって、例えば、導電性粉末を溶剤中に分散したものを塗布したり印刷したりして金属層を形成する方法は含まれない。これらの方法は、薄く、均一で、特性の安定した金属層を形成することが困難であるからである。また、溶剤の有機成分を分解するための酸化雰囲気での加熱処理が無溶剤プロセスでは不要になり、工程を簡素化できる。

【 0 0 2 5 】

無溶剤プロセスの中でも真空プロセスが好ましく、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム加熱蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法がより好ましく、電子ビーム加熱蒸着法、スパッタリング法が特に好ましい。均一で特性の良好な金属層を安定して製造できるからである。

【 0 0 2 6 】

そして、金属層は、主成分として N i 、 C u 、 A g 、及び P d から選ばれた少なくとも一種を合計で 5 0 a t m % 以上含み、添加剤成分としてセラミックグリーンシートに含まれる金属元素のうちの少なくとも一種を 1 a t m % 以上 5 0 a t m % 未満含む。

【 0 0 2 7 】

セラミックグリーンシート上に金属層を積層する方法としては、セラミックグリーンシート上に直接金属層を無溶剤プロセスで形成する方法であってもよいが、支持体フィルム上に金属層を無溶剤プロセスで形成し、これをセラミックグリーンシートに転写する方法がより好ましい。これにより、欠陥の少ない金属層を安定して製造できる。

【 0 0 2 8 】

金属層を形成する無溶剤プロセスは、多源蒸着法、多源スパッタ法、又は合金スパッタ法であることが好ましい。これにより、金属層に含まれる主成分及び添加剤成分の組成比率の変更が容易となる。このとき、酸素を含む雰囲気中で金属層を形成してもよい。

【 0 0 2 9 】

また、金属層の少なくとも一方の表面に近いほど添加剤成分の含有量が多くなるように金属層を形成することが好ましい。後述する実施例 1，3 のように、金属層の一方の面がセラミックグリーンシートと接し、他方の面が接着剤層などを介してセラミックグリーンシートと接する場合には、少なくともセラミックグリーンシートと直接接する表面側で添加剤成分の含有量を多くすることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

特に、金属層の両方の表面に近いほど添加剤成分の含有量が多くなるように金属層を形成することがより好ましい。例えば、後述する実施例 2 のように、金属層の両方の面がセラミックグリーンシートと直接接する場合には、両表面側で添加剤成分の含有量を多くすることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

金属層の表面近傍において添加剤成分の含有量が多いと、これと接するセラミックグリーンシートとの密着性が良好になるので、焼成時に金属層が断裂するのを一層防止することができる。

【 0 0 3 2 】

このような金属層を形成するための方法として、例えば以下の方法がある。す

なわち、走行する支持体フィルムの上流側に添加剤成分を含む薄膜形成源を、下流側に主成分を含む薄膜形成源を配置して、支持体フィルム上に添加剤成分と主成分とを含む金属層を多源蒸着法又は多源スパッタ法で形成する。これにより、添加剤成分の含有量が支持体フィルム側の表面に近いほど多く、その反対側表面に近いほど少ない金属層を形成することができる。

【0033】

この場合において、主成分を含む薄膜形成源よりも、走行する支持体フィルムの下流側に、更に添加剤成分を含む薄膜形成源を配置してもよい。これにより、添加剤成分の含有量が両表面に近いほど多く、中央部で少ない金属層を形成することができる。

【0034】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例を示しながら更に詳細に説明する。

【0035】

【実施例1】

以下の工程①～⑥を経て、セラミック積層体を製造した。

【0036】

①内部電極パターンに対応して離型処理を施したフィルム支持体上に、真空プロセスにより金属薄膜を形成する（金属薄膜形成工程）。

【0037】

②キャリアフィルム上にセラミックグリーンシートを形成する（セラミックグリーンシート形成工程）。

【0038】

③上記②で得たセラミックグリーンシート上に、内部電極パターンに対応して接着剤を塗布する（接着剤付与工程）。

【0039】

④上記③で得たセラミックグリーンシート上に、上記①で得た、フィルム支持体上に形成した上記金属薄膜を押圧する。これにより、内部電極パターンに対応した部分の金属薄膜のみをセラミックグリーンシートに転写する（金属薄膜転写

工程)。

【0040】

⑤別のセラミックグリーンシート上に、上記④で得た金属薄膜を転写したグリーンシートを圧着して積み重ねる（積層工程）。

【0041】

⑥上記⑤で得た積層物を、必要に応じて切断した後、焼成する（焼成工程）。

【0042】

以下に、上記各工程を順に説明する。

【0043】

①金属薄膜形成工程

フィルム支持体上に金属薄膜を形成する装置の一例を図2に示す。

【0044】

真空槽130内は、隔壁132により上下に2部屋に分割されている。隔壁132より上側の部屋には支持体フィルム102の搬送装置が配置され、隔壁132より下側の部屋には薄膜形成装置が配置されている。

【0045】

搬送装置は、支持体フィルム102を巻き出す巻き出しローラ104、支持体フィルム102を巻き取る巻き取りローラ106、キャンローラ110、ガイドローラ112、114を有する。巻き出しローラ104から巻き出された支持体フィルム102はガイドローラ112、キャンローラ110、ガイドローラ114で順に搬送されて巻き取りローラ106に巻き取られる。

【0046】

薄膜形成装置は、第1薄膜形成源121と第2薄膜形成源122とを有する。これらは、隔壁132の開口134の下部に、キャンローラ110によって搬送される支持体フィルム102に対向して配置されている。支持体フィルム102の走行方向に沿って、上流側に第1薄膜形成源121が、下流側に第2薄膜形成源122が配置されている。

【0047】

上記の搬送装置及び薄膜形成装置は真空槽130内に収納され、隔壁132よ

り下側の部屋に接続された真空ポンプ 1 3 7 により所定の真空度に維持される。

【 0 0 4 8 】

以上のような装置を用いて、以下の 3 通りの金属薄膜を支持体フィルム 1 0 2 上に形成した。

【 0 0 4 9 】

・実施例 1 - a (N i 及び T i の 2 源電子ビーム蒸着)

第 1 薄膜形成源 1 2 1 として、N i をマグネシア坩堝に入れた 2 7 0 度偏向型電子ビーム蒸発源を用いた。また、第 2 薄膜形成源 1 2 2 として、T i を水冷銅ハースに入れた 2 7 0 度偏向型電子ビーム蒸発源を用いた。N i 及び T i を、それぞれ加速電圧 1 0 k V の電子ビームを照射して加熱し溶解させ蒸発させ、支持体フィルム 1 0 2 上に N i 及び T i を含む厚さ 0 . 6 μ m の金属薄膜を形成した。なお、電子ビーム源としては、上記のような偏向型電子銃に限定されず、直進型電子銃 (ピアス銃) を使用することもできる。

【 0 0 5 0 】

支持体フィルム 1 0 2 の走行方向に沿って、上流側に N i 蒸発源 1 2 1 が、下流側に T i 蒸発源 1 2 2 が配置されているために、支持体フィルム 1 0 2 上に形成される N i 及び T i からなる金属薄膜は、支持体フィルム 1 0 2 側ほど N i 含有量が多く、その反対側ほど T i 含有量が多くなる。得られた金属薄膜を表面からエッチングしながらオージェ電子分光分析を行ったところ、金属薄膜の N i 及び T i の含有量がこのように厚さ方向に変化していることを確認した。

【 0 0 5 1 】

両蒸発源 1 2 1 , 1 2 2 の電子ビームのエミッション電流を変えることにより、金属薄膜内の N i 及び T i の組成比率を変更した。組成比率は、I C P 発光分光分析により測定した。

【 0 0 5 2 】

支持体フィルム 1 0 2 としては、ポリエチレンテレフタレート (P E T) シートを用いた。フィルム支持体 1 0 2 の金属薄膜を形成する側の面には、予め所定パターンで離型処理を施してある。離型処理としては、シリコン系樹脂を印刷塗布した。なお、フィルム支持体 1 0 2 としては、上記のような P E T シートに限

定されず、それ以外樹脂シートであってもよい。また、離型剤としては、エポキシ系樹脂を用いることもできる。

【0053】

図3 (A) は、金属薄膜が形成された支持体フィルム102の部分拡大断面図、図3 (B) は、これを図3 (A) の矢印3Bの方向から見た部分拡大平面図である。図示したように、支持体フィルム102上に、コンデンサの内部電極パターンに対応して離型剤層140が形成され、これを覆うように金属薄膜24が形成されている。

【0054】

・実施例1-b (Ni-Ba合金をターゲットとする合金スパッタ)

第1薄膜形成源121として、Ni-Ba合金をターゲットとするRFマグネトロンスパッタ装置(13.56MHz、2kW)を用いた。第2薄膜形成源122は使用しなかった。フィルム支持体102の温度が10℃になるように、キャンローラ110を冷却した。支持体フィルム102の搬送速度は3nm/sとした。これにより、支持体フィルム102上にNi及びBaを含む厚さ0.6μmの金属薄膜を形成した。

【0055】

ターゲットとして、Ba組成比率が0, 1, 5, 10, 30, 49atm%のNi-Ba合金を用いて、金属薄膜内のNi及びBaの組成比率を変更した。組成比率は、ICP発光分光分析により確認した。いずれの場合もターゲットの組成比率とほぼ同一組成の金属薄膜が得られた。

【0056】

支持体フィルム102としては、実施例1-aの場合と同じ離型処理を施したPETシートを用いた。

【0057】

・実施例1-c (Ni及びTiをターゲットとする2源スパッタ)

第1薄膜形成源121として、NiをターゲットとするDCスパッタ装置を用いた。また、第2薄膜形成源122として、TiをターゲットとするDCスパッタ装置を用いた。フィルム支持体102の温度が10℃になるように、キャンロ

ーラ 1 1 0 を冷却した。これにより、支持体フィルム 1 0 2 上に N i 及び T i を含む厚さ 0 . 8 μ m の金属薄膜を形成した。

【 0 0 5 8 】

支持体フィルム 1 0 2 の走行方向に沿って、上流側に N i スパッタ装置 1 2 1 が、下流側に T i スパッタ装置 1 2 2 が配置されているために、支持体フィルム 1 0 2 上に形成される N i 及び T i からなる金属薄膜は、支持体フィルム 1 0 2 側ほど N i 含有量が多く、その反対側ほど T i 含有量が多くなる。得られた金属薄膜を表面からエッチングしながらオージェ電子分光分析を行ったところ、金属薄膜の N i 及び T i の含有量がこのように厚さ方向に変化していることを確認した。

【 0 0 5 9 】

両スパッタ装置 1 2 1 , 1 2 2 に投入するパワーを変えることにより、金属薄膜内の N i 及び T i の組成比率を変更した。組成比率は、I C P 発光分光分析により測定した。

【 0 0 6 0 】

支持体フィルム 1 0 2 としては、実施例 1 - a の場合と同じ離型処理を施した P E T シートを用いた。

【 0 0 6 1 】

②セラミックグリーンシート形成工程

チタン酸バリウムを主成分とする誘電体粉末 1 2 0 重量部、ポリビニルブチラル樹脂 3 0 重量部、ブチルカルビトール 1 5 0 重量部、フタル酸ジオクチル 4 重量部を配合し混練し、セラミック誘電体スラリーを作成した。これをキャリアフィルム上にリバースロール法で塗布してセラミックグリーンシートを形成した。

【 0 0 6 2 】

③接着剤付与工程

上記の②で得たセラミックグリーンシート上に内部電極パターンに対応して接着剤を印刷法により塗布した。接着剤としてはブチラル系樹脂を用いた。図 4 (A) は接着剤が塗布されたグリーンシートの部分拡大断面図、図 4 (B) は図

4 (A) の矢印 4 B の方向から見た部分拡大平面図である。図 4 (A)、図 4 (B) において、1 4 2 はキャリアフィルム、2 2 はセラミックグリーンシート、1 4 4 は接着剤層を示す。接着剤層 1 4 4 の塗布パターンは図 3 (A)、図 3 (B) に示した離型剤層 1 4 0 の付与パターンと同一である。

【 0 0 6 3 】

なお、接着剤としては、ブチラール系樹脂に限られず、例えばフェノール系樹脂を使用することもできる。

【 0 0 6 4 】

④金属薄膜転写工程

図 5 に示すように、下押圧板 1 4 6 上に、上記③で得た“キャリアフィルム 1 4 2 / セラミックグリーンシート 2 2 / 接着剤層 1 4 4”の積層体を載置し、この上に、上記①で得た“支持体フィルム 1 0 2 / 離型剤層 1 4 0 / 金属薄膜 2 4”の積層体を、接着剤層 1 4 4 と金属薄膜 2 4 とが接し、且つ、接着剤層 1 4 4 と離型剤層 1 4 0 とを位置合わせして載置した。更にこれらの上に上押圧板 1 4 8 を載せ、下押圧板 1 4 6 及び上押圧板 1 4 8 を 110°C に加熱して $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ (500 kg/cm^2) の圧縮荷重を付与した。なお、加熱加圧条件はこれに限定されず、通常、 $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で、 $9.8 \times 10^6 \sim 78.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ ($100 \sim 800 \text{ kg/cm}^2$) の範囲内で適宜変更することができる。

【 0 0 6 5 】

その後、支持体フィルム 1 0 2 を剥離した。このとき、接着剤層 1 4 4 と金属薄膜 2 4 との間の接着力が、離型剤層 1 4 0 と金属薄膜 2 4 との間の接着力より大きいから、接着剤層 1 4 4 と離型剤層 1 4 0 との間に挟まれた領域内の金属薄膜 2 4 のみが接着剤層 1 4 4 側に転写され、その他の領域内の金属薄膜 2 4 は支持体フィルム 1 0 2 側に付着したまま支持体フィルム 1 0 2 とともに除去された。

【 0 0 6 6 】

かくして、キャリアフィルム 1 4 2 上にセラミックグリーンシート 2 2 が積層され、この上に接着剤層 1 4 4 を介して金属薄膜 2 4 が積層された積層体を得られた。

【0067】

このような金属薄膜 24 付きのセラミックグリーンシート 22 を必要枚数作成した。

【0068】**⑤積層工程**

上記②と同様にして得た別のセラミックグリーンシート上に、上記④で得たセラミックグリーンシート 22 を、金属薄膜 24 側を下側にして積層し、キャリアフィルム 142 を剥離した。この上に、同様にして、必要な枚数だけ上記④で得たセラミックグリーンシート 22 を金属薄膜 24 側を下側にして積層した。このとき、金属薄膜 24 の位置を一層ごとに所定量だけ左右にずらして積層した。

【0069】

このとき、実施例 1-a, 1-c では、金属薄膜 24 を構成する Ni 及び Ti の厚み方向の含有率分布は、接着剤層 144 側に近いほど Ni 含有量が多く、セラミックグリーンシートと直接接する側ほど Ti 含有量が多くなる。

【0070】**⑥焼成工程**

上記⑤で得た積層体を積層方向に所定の位置で切断した後、1250℃で焼成した。

【0071】

その後、対向する両側面に導電性ペーストを塗布して加熱して、金属薄膜 24 と電氣的に接続された外部電極を形成して、セラミックコンデンサを得た。

【0072】

なお、焼成温度は、上記に限定されず 1200～1300℃の範囲内で適宜設定することができる。

【0073】

(評価方法)

(1) 金属薄膜内の添加剤成分元素の含有量

IPC 発光分光分析により測定した。

【0074】

(2) フリー面観察

金属薄膜が転写されたセラミックグリーンシート 2 2 を、上記の積層工程を行うことなく、上記の焼成工程と同様の条件で焼成して、金属薄膜 2 4 の状態を観察し、以下の A ～ D の 4 段階で評価した。この条件では、金属薄膜が露出したまま焼成されるので、セラミックグリーンシートで覆われた状態で焼成される場合に比べて、金属薄膜の断裂はより生じやすい。

【 0 0 7 5 】

A：金属薄膜 2 4 の断裂は見られず、連続している（図 6（A）参照）。

【 0 0 7 6 】

B：金属薄膜 2 4 の一部に断裂が見られる（図 6（B）参照）。

【 0 0 7 7 】

C：金属薄膜 2 4 がかなり断裂している（図 6（C）参照）。

【 0 0 7 8 】

D：金属薄膜 2 4 が完全に断裂している（図 6（D）参照）。

【 0 0 7 9 】

(3) 積層断面観察

得られたセラミックコンデンサを厚み方向に切断し、切断面における内部電極 1 4 a，1 4 b（すなわち、金属薄膜 2 4）の状態を観察し、以下の A ～ D の 4 段階で評価した。

【 0 0 8 0 】

A：内部電極 1 4 a，1 4 b の断裂は見られず、連続している（図 7（A）参照）。

【 0 0 8 1 】

B：内部電極 1 4 a，1 4 b の一部に断裂が見られる（図 7（B）参照）。

【 0 0 8 2 】

C：内部電極 1 4 a，1 4 b がかなり断裂している（図 7（C）参照）。

【 0 0 8 3 】

(4) 容量達成度

得られたセラミックコンデンサの容量値を測定し、設計容量値に対する割合を

求めた。内部電極が断裂すると測定容量値は小さくなり、容量達成度は低下する。

【0084】

(5) 微細構造

得られたセラミックコンデンサを厚さ方向に切断し、内部電極の切断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。結晶構造が、図 8 (A) のように積層方向を長手方向として大きく成長している場合を「柱状構造」とし、図 8 (B) のように微細な粒状である場合を「粒状構造」とした。なお、柱状構造と粒状構造のいずれとも判断し難い場合は「柱状～粒状」と表記した。

【0085】

(6) 結晶粒径

得られたセラミックコンデンサを厚さ方向に切断し、内部電極の切断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。金属結晶の積層方向の平均粒径を結晶粒径とした。

【0086】

(7) 充填率

金属薄膜形成工程で得たフィルム支持体上の金属薄膜の厚みを走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて測定した。また、この金属薄膜を所定の大きさに切断して化学定量法で質量を測定した。これらより、金属薄膜の充填率を計算により求めた。

【0087】

(評価結果)

実施例 1-a, 1-b, 1-c のそれぞれについて、金属薄膜の組成比率を変更して、上記の評価項目について評価した。結果を、順に表 1, 表 2, 表 3 に示す。

【0088】

【表 1】

実施例 1-a (Ni 及び Ti の 2 源電子ビーム蒸着)

添加剤成分元素 (Ti)含有量 [atm%]	フリー 面観察	積層断 面観察	容量 達成度 [%]	微細構造	結晶粒径 [μ m]	充填率 [%]
0	D	C	5	粒状	0.03	40
1	B	B	70	柱状～粒状	0.08	60
6	B	B	90	柱状	0.2	80
20	A	A	100	柱状	0.4	90
34	A	A	100	柱状	0.6	95
49	A	A	100	柱状	0.6	95

【0089】

【表 2】

実施例 1-b (Ni-Ba 合金をターゲットとする合金スパッタ)

添加剤成分元素 (Ba)含有量 [atm%]	フリー 面観察	積層断 面観察	容量 達成度 [%]	微細構造	結晶粒径 [μ m]	充填率 [%]
0	D	C	5	粒状	0.04	40
1	B	B	70	柱状～粒状	0.06	60
5	B	B	85	柱状	0.2	75
10	A	A	100	柱状	0.4	90
30	A	A	100	柱状	0.6	95
49	A	A	100	柱状	0.6	100

【0090】

【表 3】

実施例 1-c (Ni 及び Ti をターゲットとする 2 源スパッタ)

添加剤成分元素 (Ti)含有量 [atm%]	フリー 面観察	積層断 面観察	容量 達成度 [%]	微細構造	結晶粒径 [μm]	充填率 [%]
0	C	B	40	粒状	0.04	45
1	A	A	100	柱状～粒状	0.1	65
8	A	A	100	柱状	0.4	80
29	A	A	100	柱状	0.6	95
49	A	A	100	柱状	0.6	90

【0091】

表 1～表 3 から明らかなように、金属薄膜が、セラミック層に含まれる Ti 又は Ba を 1 atm% 以上 50 atm% 未満含有する場合には、セラミックグリーンシートの焼成工程で金属薄膜が断裂せず、その結果、設計値に近い容量のコンデンサが得られる。

【0092】

[実施例 2]

以下の工程①～⑤を経て、セラミック積層体を製造した。

【0093】

①内部電極パターンに対応して離型処理を施したフィルム支持体上に、真空プロセスにより金属薄膜を形成する（金属薄膜形成工程）。

【0094】

②キャリアフィルム上にセラミックグリーンシートを形成する（セラミックグリーンシート形成工程）。

【0095】

③上記②で得たセラミックグリーンシート上に、上記①で得た、フィルム支持体上に形成した上記金属薄膜を押圧する。これにより、内部電極パターンに対応した部分の金属薄膜のみをセラミックグリーンシートに転写する（金属薄膜転写

工程)。

【0096】

④別のセラミックグリーンシート上に、上記③で得た金属薄膜を転写したグリーンシートを圧着して積み重ねる (積層工程)。

【0097】

⑤上記④で得た積層物を、必要に応じて切断した後、焼成する (焼成工程)。

【0098】

本実施例2のセラミック積層体の製造工程は、実施例1において接着剤付与工程がない点を除いて実施例1と同様である。

【0099】

以下に、上記各工程を順に説明する。

【0100】

①金属薄膜形成工程

図2に示す装置を用いて実施例1と同様にしてフィルム支持体102上に金属薄膜を形成した。

【0101】

・実施例2-a (Ni及びTiの2源電子ビーム蒸着)

金属薄膜の厚みを0.4 μ mとした以外は実施例1-aと同様にして支持体フィルム102上にNi及びTiを含む金属薄膜を形成した。

【0102】

・実施例2-b (Ni-Ba合金をターゲットとする合金スパッタ)

金属薄膜の厚みを0.4 μ mとした以外は実施例1-bと同様にして支持体フィルム102上にNi及びBaを含む金属薄膜を形成した。

【0103】

②セラミックグリーンシート形成工程

実施例1と同様にしてキャリアフィルム142上にリバースロール法で塗布してセラミックグリーンシート22を形成した。

【0104】

③金属薄膜転写工程

実施例 1 と同様にして、上記②で得た “キャリアフィルム 142 / セラミックグリーンシート 22” の積層体上に、上記①で得た “支持体フィルム 102 / 離型剤層 140 / 金属薄膜 24” の積層体を、セラミックグリーンシート 22 と金属薄膜 24 とが接するようにして載置した。そして、実施例 1 と同様に下押圧板 146 及び上押圧板 148 を 110°C に加熱して $49 \times 10^6 \text{Pa}$ ($500 \text{kg} / \text{cm}^2$) の圧縮荷重を付与した。

【0105】

その後、支持体フィルム 102 を剥離した。実施例 1 と異なり、本実施例 2 ではセラミックグリーンシート 22 上に接着剤層が塗布されていないが、セラミックグリーンシート 22 と金属薄膜 24 との間の接着力が、離型剤層 140 と金属薄膜 24 との間の接着力より大きいから、離型剤層 140 上に形成された金属薄膜 24 のみがセラミックグリーンシート 22 側に転写され、これ以外の領域内の金属薄膜 24 は支持体フィルム 102 側に付着したまま支持体フィルム 102 とともに除去された。

【0106】

かくして、キャリアフィルム 142 上にセラミックグリーンシート 22 が積層され、この上に内部電極パターンに対応して金属薄膜 24 が積層された積層体を得られた。

【0107】

このような金属薄膜 24 付きのセラミックグリーンシート 22 を必要枚数作成した。

【0108】

④積層工程

上記②と同様にして得た別のセラミックグリーンシート上に、上記③で得たセラミックグリーンシート 22 を、実施例 1 と同様にして必要な枚数だけ積層した。

【0109】

⑤焼成工程

実施例 1 と同様に切断し焼成し外部電極を形成してセラミックコンデンサを得

た。

【0110】

(評価結果)

実施例 2-a, 2-b のそれぞれについて、金属薄膜の組成比率を変更して、実施例 1 と同じ評価項目について評価した。結果を、順に表 4, 表 5 に示す。

【0111】

【表 4】

実施例 2-a (Ni 及び Ti の 2 源電子ビーム蒸着)

添加剤成分元素 (Ti)含有量 [atm%]	フリー 面観察	積層断 面観察	容量 達成度 [%]	微細構造	結晶粒径 [μm]	充填率 [%]
0	D	C	1	粒状	0.03	35
1	C	B	65	柱状～粒状	0.08	60
6	B	B	70	柱状	0.15	70
20	B	A	90	柱状	0.35	90
34	A	A	100	柱状	0.40	95
49	A	A	100	柱状	0.40	90

【0112】

【表 5】

実施例 2-b (Ni-Ba 合金をターゲットとする合金スパッタ)

添加剤成分元素 (Ba)含有量 [atm%]	フリー 面観察	積層断 面観察	容量 達成度 [%]	微細構造	結晶粒径 [μm]	充填率 [%]
0	D	C	1	粒状	0.04	40
1	C	B	60	柱状～粒状	0.07	55
5	B	B	65	柱状	0.10	65
10	B	B	85	柱状	0.36	80
30	A	A	100	柱状	0.40	95
49	A	A	100	柱状	0.40	90

【0113】

表4～表5から明らかなように、金属薄膜が、セラミック層に含まれるTi又はBaを1atm%以上50atm%未満含有する場合には、セラミックグリーンシートの焼成工程で金属薄膜が断裂せず、その結果、設計値に近い容量のコンデンサが得られる。

【0114】

[実施例3]

以下の工程①～⑥を経て、セラミック積層体を製造した。

【0115】

①フィルム支持体上に、真空プロセスにより金属薄膜を形成する（金属薄膜形成工程）。

【0116】

②キャリアフィルム上にセラミックグリーンシートを形成する（セラミックグリーンシート形成工程）。

【0117】

③上記②で得たセラミックグリーンシート上に、内部電極パターンに対応して接着剤を塗布する（接着剤付与工程）。

【0118】

④上記③で得たセラミックグリーンシート上に、上記①で得た、フィルム支持体上に形成した上記金属薄膜を押圧する。これにより、内部電極パターンに対応した部分の金属薄膜のみをセラミックグリーンシートに転写する（金属薄膜転写工程）。

【0119】

⑤別のセラミックグリーンシート上に、上記④で得た金属薄膜を転写したグリーンシートを圧着して積み重ねる（積層工程）。

【0120】

⑥上記⑤で得た積層物を、必要に応じて切断した後、焼成する（焼成工程）。

【0121】

本実施例3のセラミック積層体の製造工程は、実施例1において金属薄膜形成工程において、フィルム支持体に離型処理を施さない点を除いて実施例1と同様である。

【0122】

以下に、上記各工程を順に説明する。

【0123】

①金属薄膜形成工程

フィルム支持体102として離型処理を施していないPETシートを用いた点を除いて実施例1と同様にして、図2に示す装置を用いて、フィルム支持体102上に金属薄膜を形成した。

【0124】

・実施例3-a（Ni及びTiをターゲットとする2源スパッタ）

金属薄膜の厚みを $0.3\mu\text{m}$ とした以外は実施例1-cと同様にして支持体フィルム102上にNi及びTiを含む金属薄膜を形成した。

【0125】

②セラミックグリーンシート形成工程

実施例1と同様にしてキャリアフィルム142上にリバースロール法で塗布してセラミックグリーンシート22を形成した。

【0126】

③接着剤付与工程

実施例1と同様に、上記の②で得たセラミックグリーンシート22上に内部電極パターンに対応して接着剤を印刷法により塗布した。

【0127】

④金属薄膜転写工程

実施例1と同様にして、上記③で得た“キャリアフィルム142／セラミックグリーンシート22／接着剤層144”の積層体上に、上記①で得た“支持体フィルム102／金属薄膜24”の積層体を、接着剤層144と金属薄膜24とが接するようにして載置した。そして、実施例1と同様に下押圧板146及び上押圧板148を110℃に加熱して $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ (500 kg/cm^2)の圧縮荷重を付与した。

【0128】

その後、支持体フィルム102を剥離した。実施例1と異なり、本実施例3では支持体フィルム102上に離型剤層が塗布されていないが、接着剤層144と金属薄膜24との間の接着力が、支持体フィルム102と金属薄膜24との間の接着力より大きいから、接着剤層144に接した金属薄膜24のみが接着剤層144側に転写され、これ以外の領域内の金属薄膜24は支持体フィルム102側に付着したまま支持体フィルム102とともに除去された。

【0129】

かくして、キャリアフィルム142上にセラミックグリーンシート22が積層され、この上に接着剤層144を介して金属薄膜24が積層された積層体を得られた。

【0130】

このような金属薄膜24付きのセラミックグリーンシート22を必要枚数作成した。

【0131】

⑤積層工程

上記②と同様にして得た別のセラミックグリーンシート上に、上記④で得たセ

ラミックグリーンシート 22 を、実施例 1 と同様にして必要な枚数だけ積層した。

【0132】

⑥焼成工程

実施例 1 と同様に切断し焼成し外部電極を形成してセラミックコンデンサを得た。

【0133】

(評価結果)

実施例 3-a について、金属薄膜の組成比率を変更して、実施例 1 と同じ評価項目について評価した。結果を、表 6 に示す。

【0134】

【表 6】

実施例 3-a (Ni 及び Ti をターゲットとする 2 源スパッタ)

添加剤成分元素 (Ti)含有量 [atm%]	フリー 面観察	積層断 面観察	容量 達成度 [%]	微細構造	結晶粒径 [μm]	充填率 [%]
0	C	C	1	粒状	0.04	40
1	B	B	50	柱状～粒状	0.08	55
8	B	B	70	柱状	0.30	70
29	A	A	100	柱状	0.30	85
49	A	A	100	柱状	0.30	90

【0135】

表 6 から明らかなように、金属薄膜が、セラミック層に含まれる Ti を 1 atm% 以上 50 atm% 未満含有する場合には、セラミックグリーンシートの焼成工程で金属薄膜が断裂せず、その結果、設計値に近い容量のコンデンサが得られる。

【0136】

上記の実施例 1-a, 1-c, 2-a, 2-c では、支持体フィルム 102 の

走行方向に沿って第1薄膜形成源121と第2薄膜形成源122とを配置することにより、厚さ方向において、一方の面側では第2薄膜形成源による材料含有量が多く、他方の面側では第1薄膜形成源による材料含有量が多い金属薄膜を形成した。しかし、本発明はこれに限定されない。支持体フィルム102の走行方向に沿って、第2薄膜形成源122、第1薄膜形成源121、第2薄膜形成源122をこの順に配置することにより、厚さ方向において、両表面近傍で第2薄膜形成源による材料含有量が多く、中央部で第1薄膜形成源による材料含有量が多い金属薄膜を形成することもできる。この構成は、金属薄膜の両表面が接着剤層を介することなくセラミックグリーンシートと接する実施例2-a, 2-cにおいて特に有効である。

【0137】

また、上記の説明ではセラミック積層体をコンデンサに応用した例を中心に説明した。しかしながら、本発明のセラミック積層体はコンデンサに限られず、セラミック絶縁層上に金属層で回路形成した配線基板やコイルなど他の用途にも適用することができ、上記と同様の効果を得ることができる。

【0138】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、焼成などの熱処理によって金属層の断裂が生じにくいセラミック積層体及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明のセラミック積層体の一例の概略構成を示した断面図である。

【図2】

図2は、本発明の実施例で使用した、金属薄膜を形成するための装置の概略構成図である。

【図3】

図3 (A) は、本発明の実施例1の、金属薄膜が形成された支持体フィルムの部分拡大断面図である。図3 (B) は、これを図3 (A) の矢印3Bの方向から見た部分拡大平面図である。

【図 4】

図 4 (A) は、本発明の実施例 1 の、接着剤が塗布されたセラミックグリーンシートの部分拡大断面図である。図 4 (B) は、これを図 4 (A) の矢印 4 B の方向から見た部分拡大平面図である。

【図 5】

図 5 は、本発明の実施例 1 の金属薄膜転写工程を示した側面断面図である。

【図 6】

図 6 (A) ～図 6 (D) は、本発明の実施例において、フリー面観察の判断基準を示した平面図である。

【図 7】

図 7 (A) ～図 7 (C) は、本発明の実施例において、積層断面観察の判断基準を示した断面図である。

【図 8】

図 8 (A) は、柱状構造を有する内部電極の結晶構造を示した模式図である。

図 8 (B) は、粒状構造を有する内部電極の結晶構造を示した模式図である。

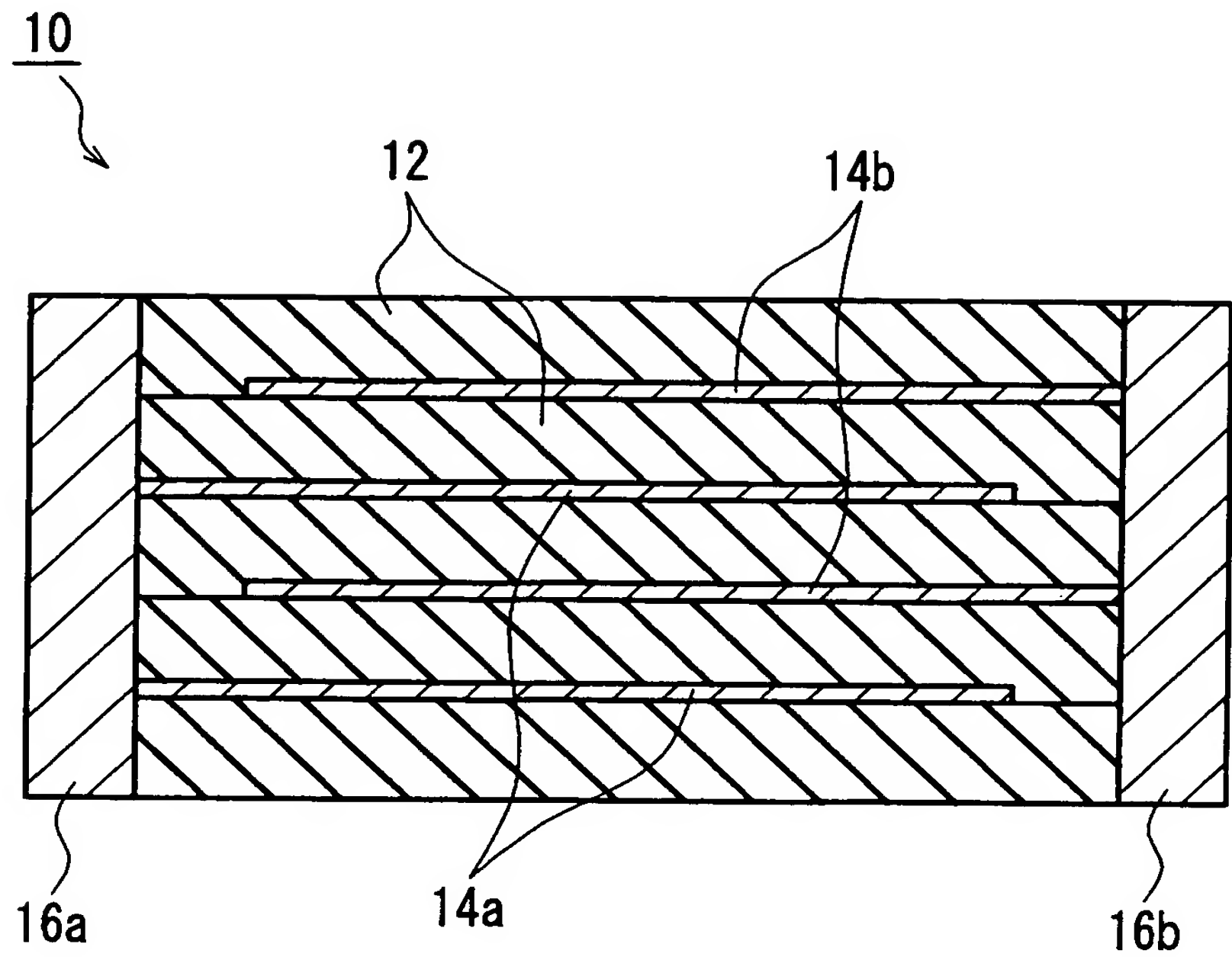
【符号の説明】

- 1 0 セラミック積層体
- 1 2 セラミック層
- 1 4 a, 1 4 b 金属層
- 1 6 a, 1 6 b 外部電極
- 2 2 セラミックグリーンシート
- 2 4 金属薄膜
- 1 0 2 支持体フィルム
- 1 0 4 巻き出しローラ
- 1 0 6 巻き取りローラ
- 1 1 0 キャンローラ
- 1 1 2, 1 1 4 ガイドローラ
- 1 2 1 第 1 薄膜形成源
- 1 2 2 第 2 薄膜形成源

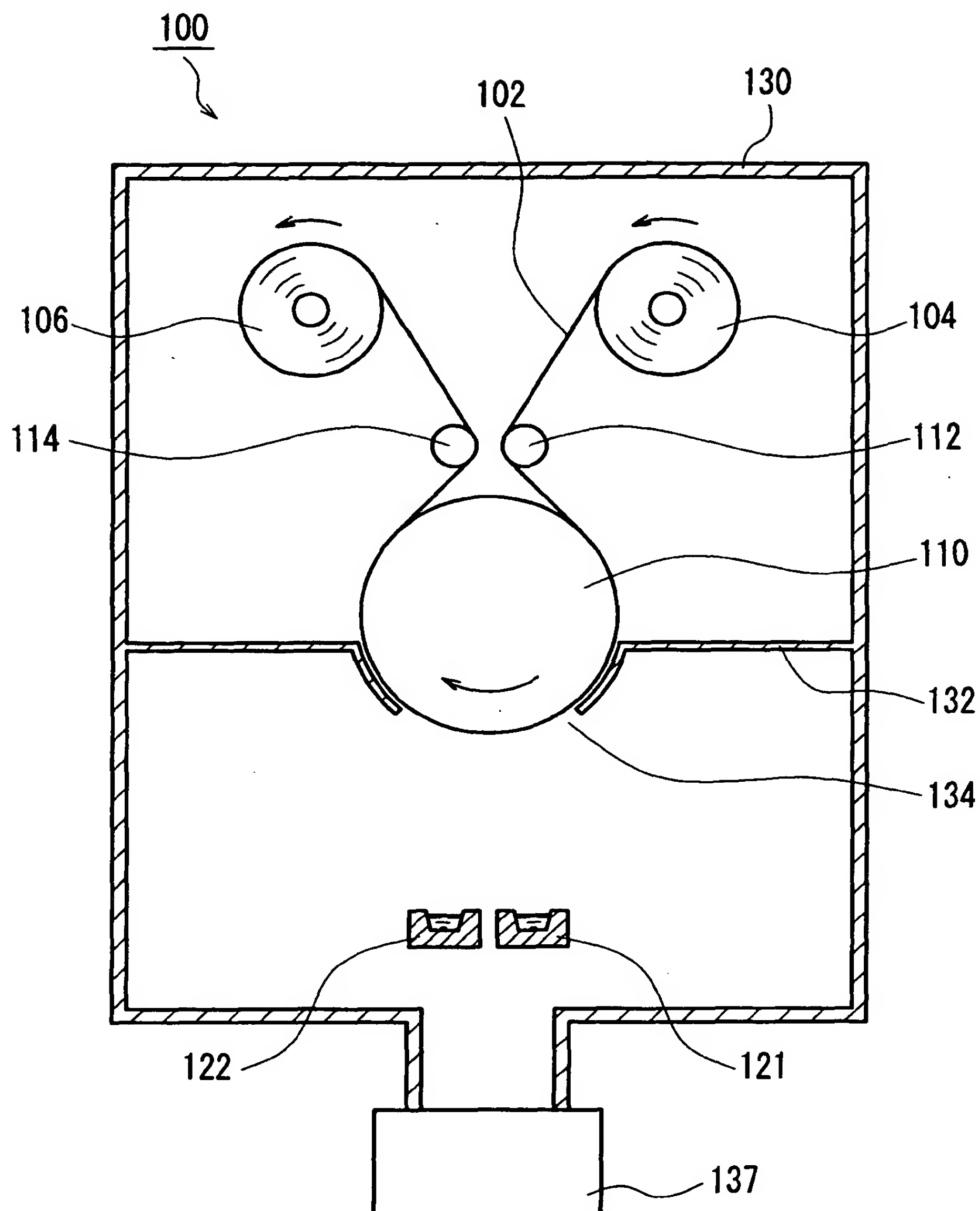
- 1 3 0 真空槽
- 1 3 2 隔壁
- 1 3 4 開口
- 1 3 7 真空ポンプ
- 1 4 0 離型剤層
- 1 4 2 キャリアフィルム
- 1 4 4 接着剤層
- 1 4 6 下押圧板
- 1 4 8 上押圧板

【書類名】 図面

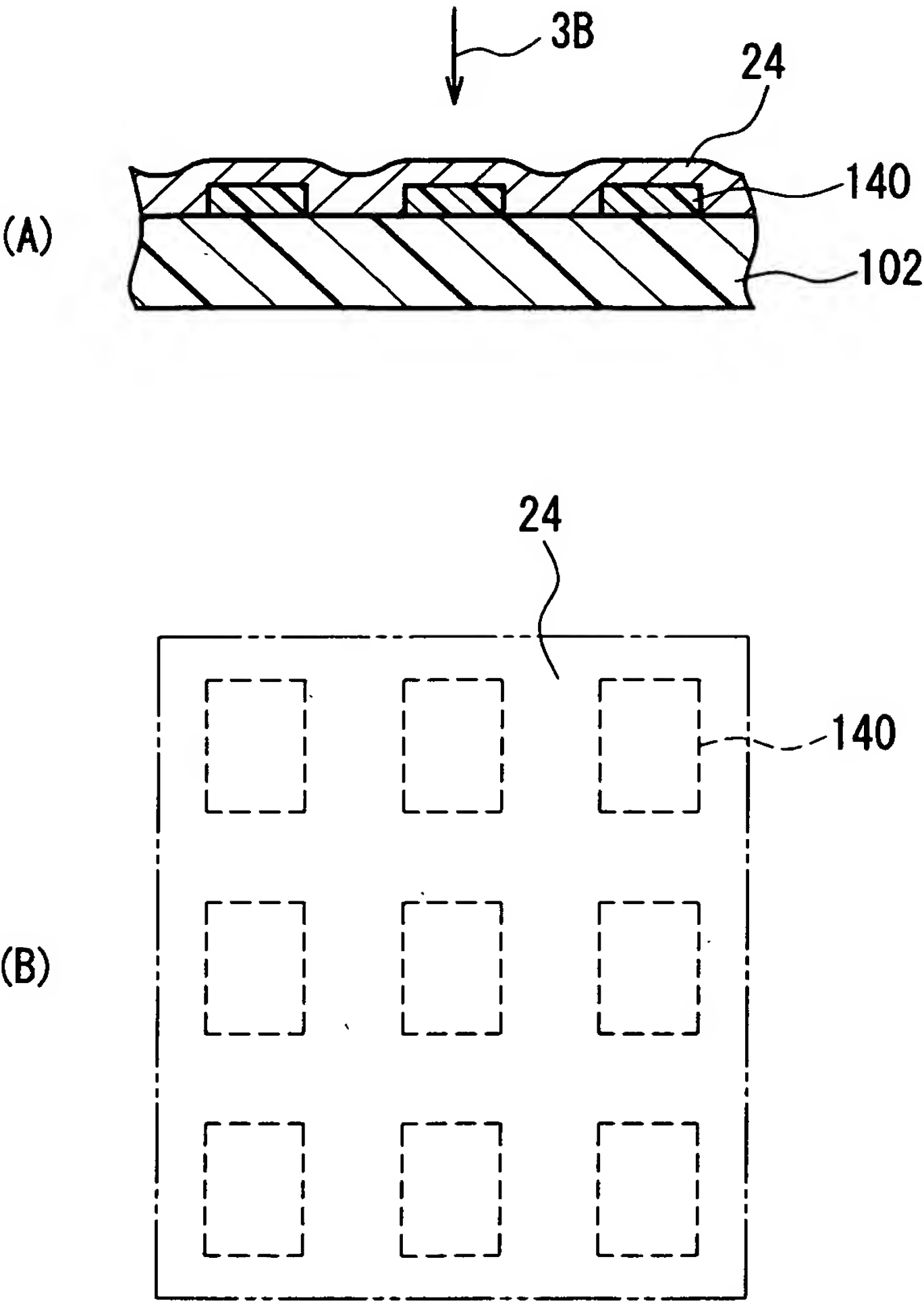
【図 1】



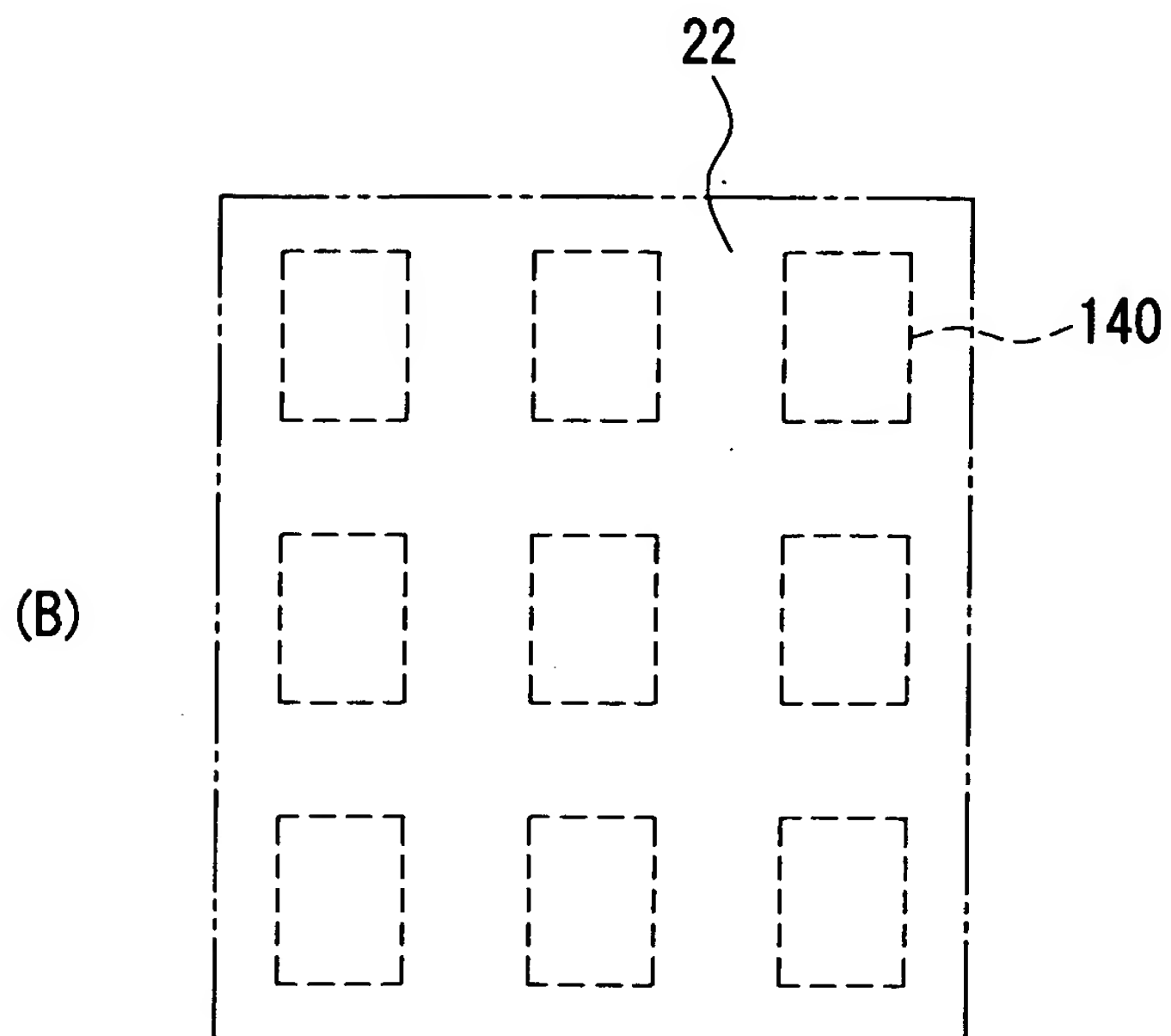
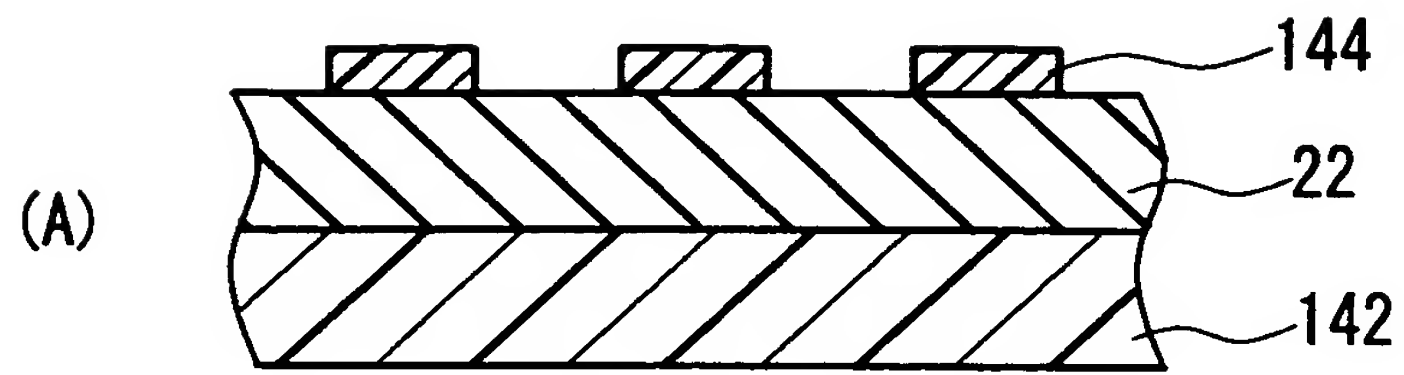
【図 2】



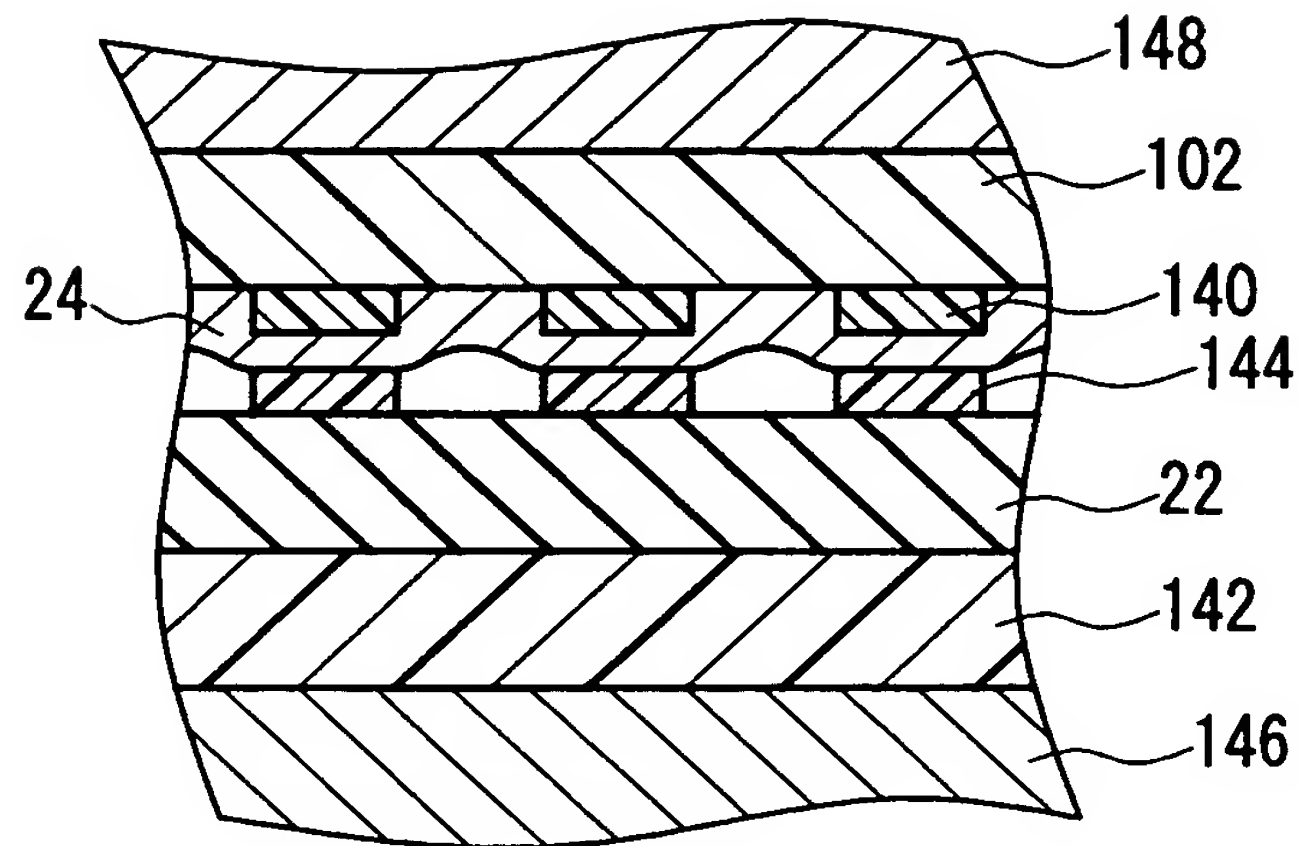
【図 3】



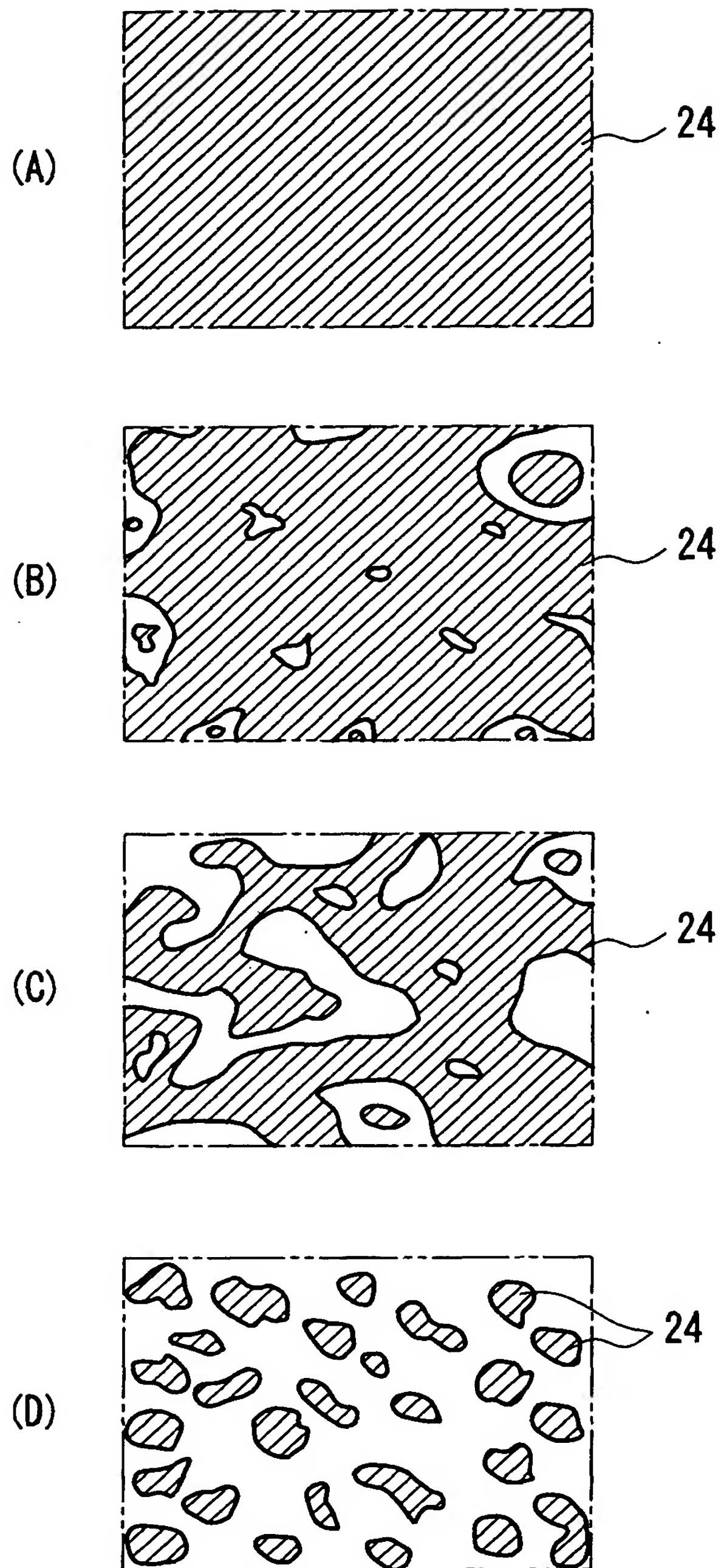
【図 4】



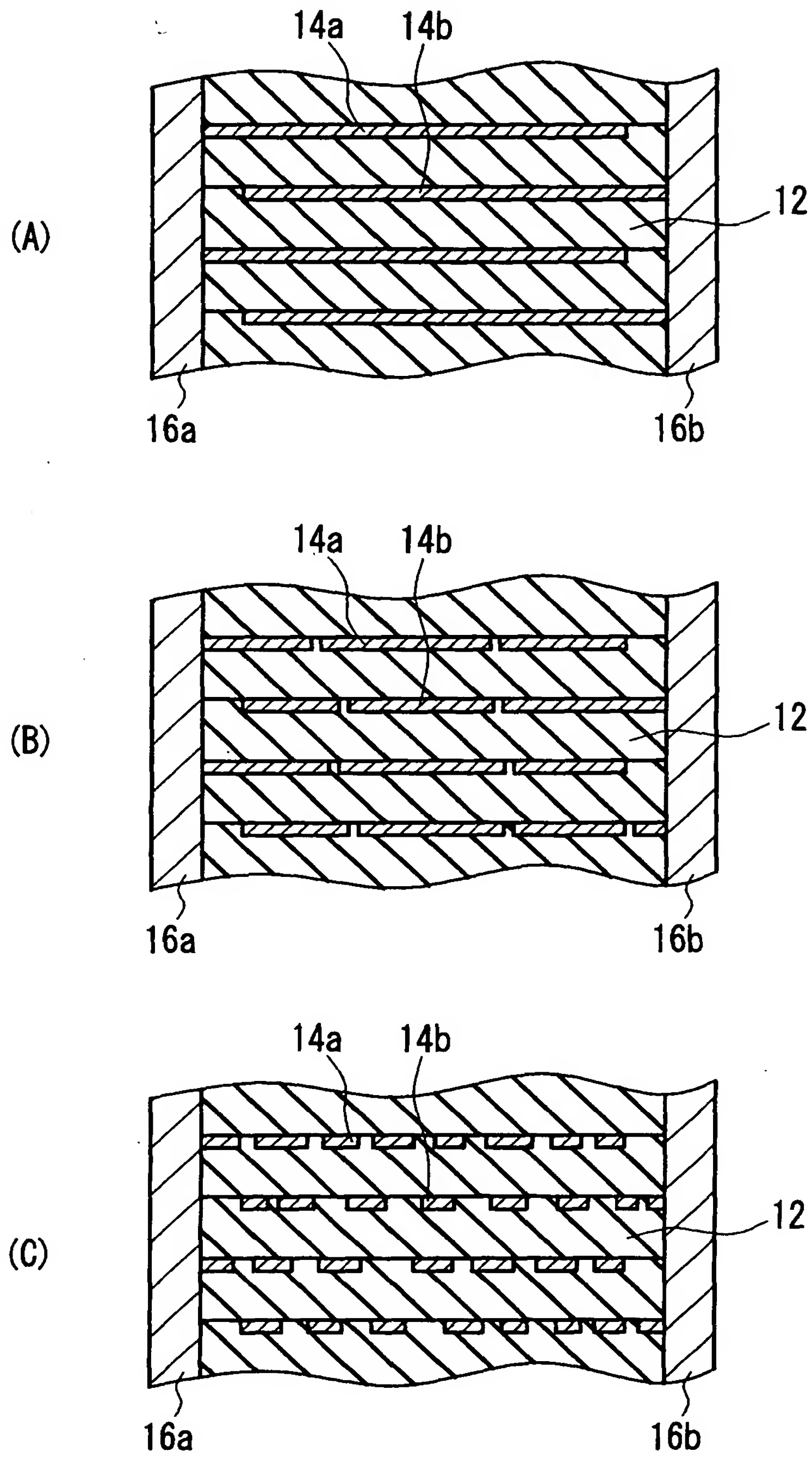
【図 5】



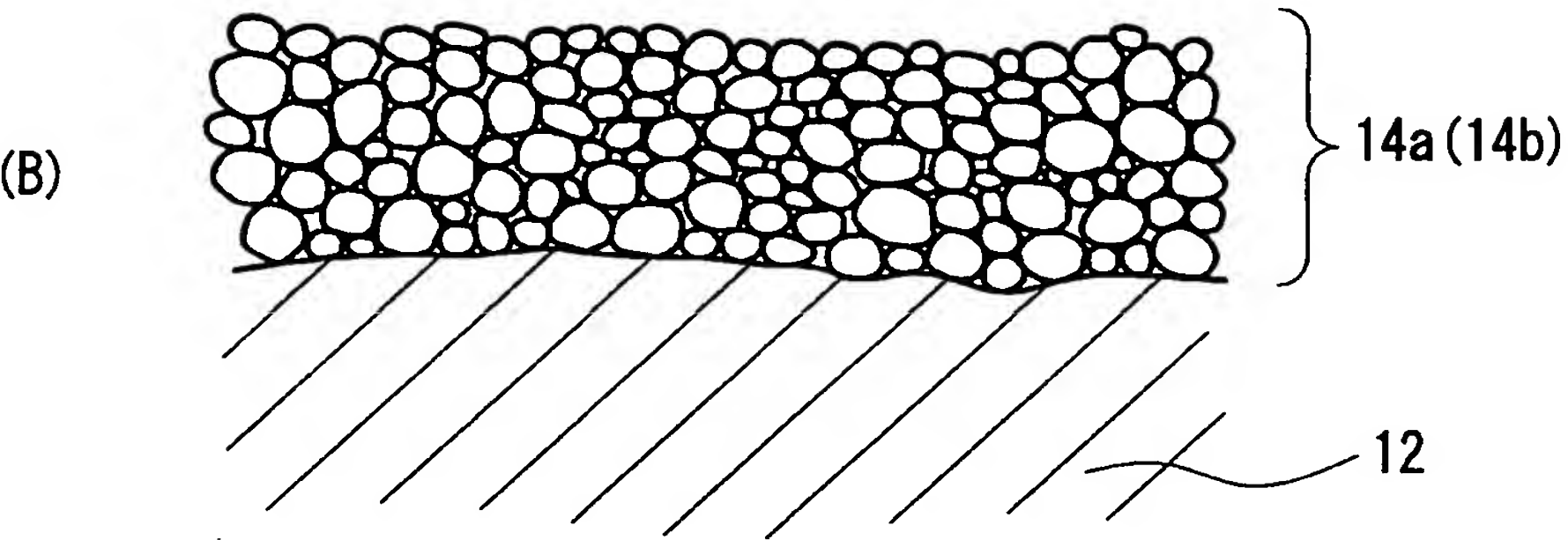
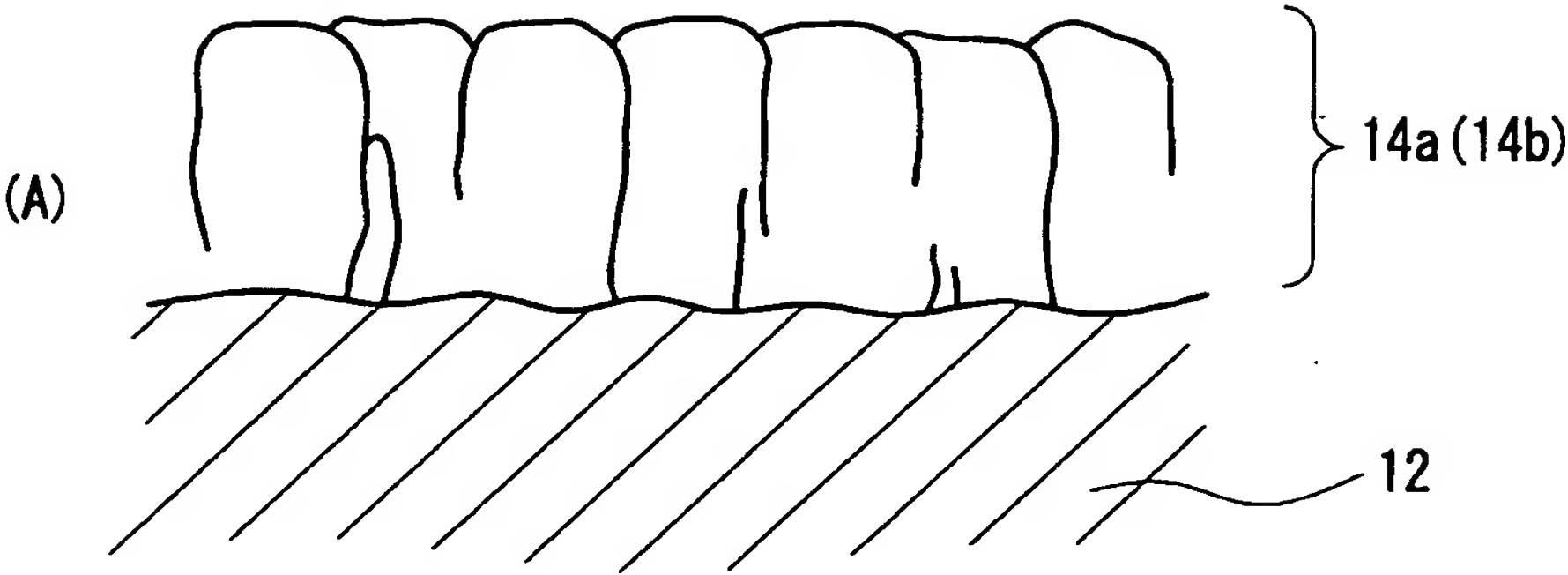
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セラミック層と金属層とが交互に積層されたセラミック積層体において、焼成によって金属層の断裂が生じにくいセラミック積層体を提供する。

【解決手段】 金属元素を含む複数のセラミック層 1 2 と、前記セラミック層 1 2 の層間に配された複数の金属層 1 4 a, 1 4 b とを含むセラミック積層体であって、前記金属層 1 4 a, 1 4 b が、主成分として N i、C u、A g、及び P d から選ばれた少なくとも一種を合計で 5 0 a t m % 以上含み、添加剤成分として前記セラミック層 1 2 に含まれる前記金属元素のうちの少なくとも一種を 1 a t m % 以上 5 0 a t m % 未満含む。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 0 1 0 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社